



移动扫码阅读

刘建军,刘杨,代雪静,等. 工业企业有组织 VOCs 排放特征及治理技术探讨——以济南为例[J].能源环境保护,2021,35(5):81-87.

LIU Jianjun, LIU Yang, DAI Xuejing, et al. Discussion on emission characteristics and treatment technologies of organized VOCs in industrial enterprises: Taking Jinan as an example[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(5): 81-87.

工业企业有组织 VOCs 排放特征及治理技术探讨 ——以济南为例

刘建军,刘 杨,代雪静,孙 军

(山东省济南生态环境监测中心,山东 济南 250014)

摘要:采用便携式非甲烷总烃测试仪对济南市重点 VOCs 排放企业的有组织排放口开展监测,分析了不同行业、不同工艺非甲烷总烃(NMHC)排放特征,介绍了 VOCs 废气处理技术现状。结果表明:有组织废气 NMHC 排放浓度 $\leq 12\ 800\text{ mg/m}^3$,超标率为 11.9%;炼焦工艺排放的 NMHC 浓度最大,达到了 868.25 mg/m^3 ;重点 VOCs 排放企业废气治理采用活性炭吸附、UV 光氧催化的比例较高,66.4%的企业采用组合治理模式,活性炭+UV 光氧和吸附脱附+燃烧组合工艺的应用比例达到 52.7%。

关键词:重点企业;有组织排放;VOCs;治理技术

中图分类号:X831

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)05-0081-07

Discussion on emission characteristics and treatment technologies of organized VOCs in industrial enterprises: Taking Jinan as an example

LIU Jianjun, LIU Yang, DAI Xuejing, SUN Jun

(Shandong Jinan Center for Environmental Monitoring, Jinan 250014, China)

Abstract: The VOCs at the organized emission outlets of key VOCs emission enterprises in Jinan was monitored by a portable nonmethane hydrocarbon analyzer. The emission characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHC) in different industries and processes were analyzed, and the current treatment technologies of VOCs were introduced. The results showed that the NMHC concentration of organized emission was $\leq 12\ 800\text{ mg/m}^3$, and the rate of exceeding the standard was 11.9%. The NMHC concentration discharged from coking process was the highest of all, reaching 868.25 mg/m^3 . The most used technologies in key VOCs enterprises were activated carbon adsorption and UV photocatalysis. 66.4% of enterprises adopted a combined process to treat VOCs. The application proportion of combined process of activated carbon + UV photocatalysis and adsorption-desorption + combustion reached 52.7%.

Key Words: Key enterprises; Organized emissions; VOCs; Treatment technology

0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是由多种有机物组成的一类有机化合物^[1],作为主要前体物与氮氧化物(NO_x)反应生成臭氧(O_3)^[2-3]和二次有机气溶胶(SOA)^[4],

SOA 是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成部分^[5],对人体健康和大气环境造成严重危害。

工业 VOC 是人为源 VOC 的主要贡献源^[6]。我国虽已加强了对 VOCs 的监测防控力度,但由于 VOCs 种类繁多,成份复杂,很难全面监测,因此,在环境标准中通常使用适用性受限的非甲烷

总烃(NMHC)作为挥发性有机化合物总量的指标^[7]。本文利用便携式非甲烷总烃测试仪,对济南市重点 VOCs 排放工业企业的有组织排放口开展了摸底监测,分析了不同行业、不同工艺的 NMHC 排放特征,探讨了常用的 VOCs 废气处理技术的优缺点,分析了目前济南市工业企业 VOCs 废气处理技术现状,为今后济南市重点 VOCs 废气源企业监管和治理提供支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2020 年 5 月 7 日~5 月 20 日,利用便携式甲烷非甲烷总烃分析仪,对济南市全市范围内 196 家重点固定污染源废气 VOCs 排污单位的重点 VOCs 废气有组织排放口,开展非甲烷总烃手工监测,并记录企业采用的废气处理技术。济南市重点 VOCs 企业分布详见图 1。

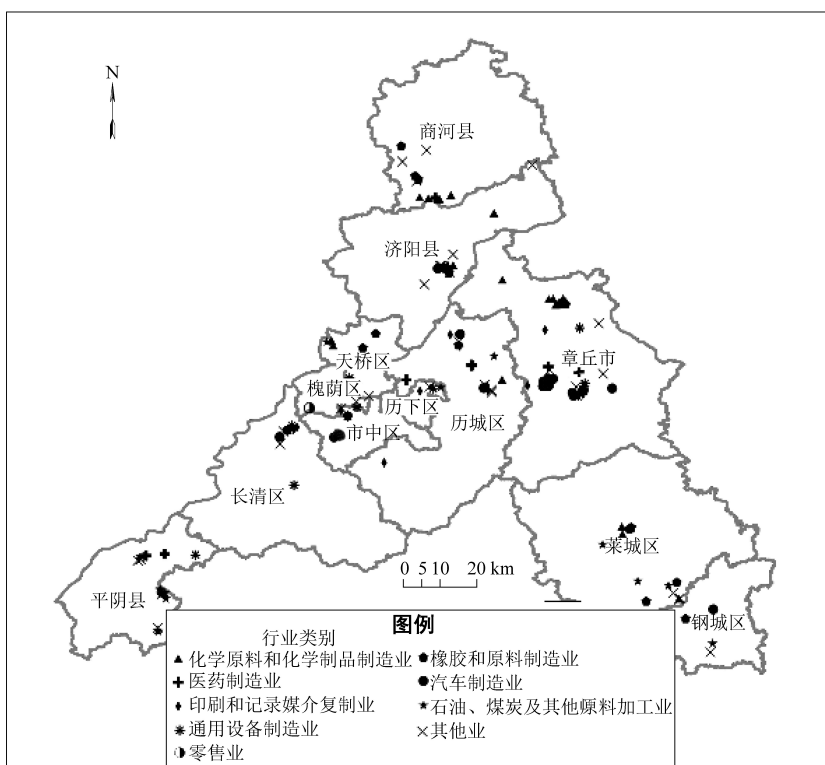


图 1 济南市重点 VOCs 企业分布
Fig.1 Distribution of key VOCs emission enterprises in Jinan

1.2 仪器设备

采用意大利 Pollution 公司生产的 PF-300 便携式甲烷/总烃和非甲烷总烃测试仪。采用全程加热氢火焰离子检测器(FID)测得总烃值与高温催化装置测得甲烷值的差值即是非甲烷总烃数值。

2 结果与讨论

2.1 重点 VOCs 污染源企业排放浓度

2.1.1 总体排放情况

除因停产、不具备监测条件点位外,本文对济南市 196 家重点固定污染源 VOCs 排污单位的

202 个有组织废气排放口开展监测,监测结果显示,各监测点位废气中非甲烷总烃的排放浓度范围为未检出($<0.10\text{ mg/m}^3$)至 $12\,800\text{ mg/m}^3$ 。对照国家及山东省各行业 VOCs 排放限值(表 1),共 24 个点位浓度超过限值标准,超标率为 11.9%,主要集中在表面涂装行业、医药制造行业和有机化工行业。

2.1.2 分行业排放情况

依据《国民经济行业分类》(GB/T 4754—2017),对开展手工监测的重点企业按行业进行分类,共涉及 21 个行业大类(表 2)。

表 1 国家、山东省各行业 VOCs 排放限值
Table 1 National and local VOCs emission standards of various industries in Shandong

行业		标准	排放标准/(mg·m ⁻³)
汽车制造业	载客、载货机动车		30
	特殊用途汽车		50
	铝型材工业		50
	家具制造业		40
	印刷业		50
表面涂装行业	加工纸制造、金属制品业、汽车零部件及配件制造、电气机械和器材制造业、计算机、通信和其他电子设备制造业、仪器仪表制造业、金属制品、机械和设备修理业、汽车修理与维护		50
	文教、工美、体育和娱乐用品制造业、集装箱及金属包装容器制造、通用设备制造业、专用设备制造业、铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业		70
			60
		山东省地方标准	20
			60
			50
			60
	医药制造		60
	橡胶制品制造(炼胶、硫化)		40
	橡胶制品制造(喷涂、涂胶)		20
有机化工	涂料、油墨、颜料及类似产品制造		80
	其他有机化工行业		60
其他行业	纺织业、皮革鞣制加工、人造板制造		40
	非金属矿物制品业、黑色金属冶炼和压延加工业		20
	植物油加工、酒的制造、纸浆制造、肥料制造		80
	非重点行业		60
石油化工	废水处理有机废气收集处理装置		120
石油炼制	废水处理有机废气收集处理装置	国家标准	120
	重整催化剂再生烟气		60
	合成树脂工业		100

表 2 济南市重点 VOCs 排放企业分行业排放浓度
Table 2 Emission concentrations of different industries of key VOCs emission enterprises in Jinan

行业类别	企业数量/家	非甲烷总烃/(mg·m ⁻³)		
		均值	最小值	最大值
化学原料和化学制品制造业	25	106.32	0.88	1 268.98
汽车制造业	21	29.00	<0.10	224.40
橡胶和塑料制品业	21	21.90	<0.10	54.50
印刷和记录媒介复制业	20	96.01	<0.10	892.00
石油、煤炭及其他燃料加工业	17	868.25	<0.10	12 800.00
通用设备制造业	16	44.03	<0.10	141.00
医药制造业	13	87.13	<0.10	506.19
零售业	10	10.32	1.90	16.10
金属制品业	8	25.26	<0.10	86.40
家具制造业	5	14.37	<0.10	32.45
专用设备制造业	4	110.78	3.58	305.12
铁路、船舶、航空航天和其他运输设备制造业	4	20.45	3.20	40.20

续表

行业类别	企业数量/家	非甲烷总烃/(mg·m ⁻³)		
		均值	最小值	最大值
生态环保和环境治理业	3	20.99	0.56	38.69
纺织业	3	14.26	1.15	37.83
电气机械及器材制造业	2	81.84	28.69	135.00
食品制造业	2	2.46	<0.10	2.46
文化用品制造	1	55.85	55.85	55.85
化学纤维制造业	1	47.88	47.88	47.88
木材加工和木、竹、藤、棕、草制品业	1	34.09	34.09	34.09
计算机、通信和电子设备制造业	1	9.25	9.25	9.25
酒、饮料和精制茶制造业	1	0.50	0.50	0.50

从表2中看出,济南市重点VOCs排放企业主要集中在化学原料和化学制品制造业、汽车制造业、橡胶和塑料制品业、印刷和记录媒介复制业、石油、煤炭及其他燃料加工业、通用设备制造业、医药制造业和零售业,占济南市重点VOCs企业总数的79.9%。其中,NMHC平均排放浓度最大的行业为石油、煤炭及其他燃料加工业,达到了868.25 mg/m³,其次是专用设备制造业和化学原料和化学制品制造业,排放浓度分别达到110.78 mg/m³和106.32 mg/m³。

2.1.3 分工艺排放情况

根据现场监测记录,对各有组织排放口对应的工艺流程进行分类,共分为21个工艺流程(见表3)。由统计结果可见,济南市重点企业VOCs排放工艺主要集中在表面涂装、有机化工原料生产、印刷包装、医药制造、塑料制品、碳素焙烧和橡胶制品制造等。其中,NMHC排放浓度较大的工艺有炼焦(4 565.96 mg/m³)、有机化工原料生产(156.48 mg/m³)、医药制造(91.44 mg/m³)和印刷包装(73.12 mg/m³)。

表3 济南市重点VOCs排放企业分工艺排放浓度

Table 3 Emission concentrations of different process of key VOCs emission enterprises in Jinan

工艺	数量/个	非甲烷总烃/(mg·m ⁻³)		
		均值	最大值	最小值
表面涂装	78	48.66	639.50	<0.10
有机化工原料生产	21	156.48	1 268.98	3.10
印刷包装	21	73.12	892.00	<0.10
医药制造	15	91.44	506.19	<0.10
塑料制品	14	35.91	135.00	<0.10
碳素焙烧	9	12.15	19.45	1.15
橡胶制品制造	9	14.82	32.62	<0.10
农药制造	7	35.24	63.85	0.98
机械加工	4	9.64	18.90	3.58
炼焦	3	4 273.68	12 800.00	5.16
吹贴	2	0.25	0.50	<0.10
家具制造	2	3.58	7.15	<0.10
石油制品	2	41.37	52.48	30.26
树脂生产	2	35.44	47.88	23.00
油墨制造	2	26.63	31.26	22.00
其他	11	13.07	38.69	<0.10

2.2 VOCs 废气治理技术

2.2.1 VOCs 治理技术分析

目前,各重点企业对于VOCs治理的主要方式是收集后集中处理的末端治理模式,常用的

VOCs治理技术包括燃烧法^[8-9]、生物法^[10]、吸附法^[11]、催化氧化法^[12]、离子氧化法^[13]、吸收法^[14]、冷凝回收法^[15]等,相关方法的优缺点^[16]见表4。

表 4 常用 VOCs 处理技术优缺点比较
Table 4 Comparison of advantages and disadvantages of common VOCs treatment technologies

处理技术		优点	缺点
吸附技术	固定床吸附系统	1.初设成本低 2.能源需求低 3.适合多种污染物 4.臭味去除有很高的效率	1.无再生系统时吸附剂更换频繁 2.不适合高浓度废气 3.废气湿度大时吸附效率低 4.不适合含颗粒物废气 5.对某些化合物(如酮类、苯乙烯)吸附时受限
	旋转式吸附系统	1.结构紧凑,占地面积小 2.连续操作,运行稳定 3.适用于低密度、大风量废气处理	1.对密封件要求高,设备制造难度大、成本高 2.无法独立完全处理废气,需要与其他废气处理装置组合使用 3.不适合含颗粒物废气
吸收技术	吸收塔	1.工艺简单,设备费用低 2.对水溶性有机废气处理效果佳 3.不受高沸点物质影响 4.无耗材处理问题	1.净化效率低 2.耗水量较大,排放大量废水 3.存在设备腐蚀问题
燃烧技术	直燃式废气燃烧/回收式热力焚烧(TO/TNV)	1.污染物适用范围广 2.处理效率高(可达 95%以上) 3.设备简单	1.操作温度高,处理低浓度废气时运行成本高 2.处理含氮化合物时可能造成烟气中 NO _x 超标 3.不适合含 S、卤素等化合物的净化
	催化剂焚烧(CO)	1.操作温度较 TO 低,运行费用低 2.相较于 TO 燃料消耗量少 3.处理效率高(可达 95%以上)	1.催化剂易失活 2.不适合含 S、卤素等化合物的净化 3.常用贵金属催化剂,价格高 4.有废弃催化剂处理问题 5.处理低浓度 VOCs 时燃料费用高
	蓄热式热力焚化(RTO)	1.热回收效率高(≥90%),运行费用低 2.净化效率高(95%~99%) 3.适用于高温气体	1.陶瓷蓄热体床压损大且易阻塞 2.低浓度 VOCs 时燃料费用高 3.处理含氮化合物时可能造成烟气中 NO _x 超标 4.不适合处理易自聚化合物 5.不适合处理硅烷类物质
	蓄热式催化燃烧(RCO)	1.操作温度低,热回收效率高(>90%) 2.运行成本较 RTO 低 3.高去除率(95%~99%)	1.催化剂易失活 2.陶瓷蓄热体床压损大且易阻塞 3.处理含氮化合物时可能造成烟气中 NO _x 超标 4.常用贵金属催化剂,价格高 5.有废弃催化剂处理问题 6.不适合处理易自聚化合物 7.不适合处理硅烷类物质
催化氧化技术	UV 光氧催化	1.污染物适用范围广,脱臭效率高 2.设备占地小,运行成本低,运行稳定 3.可适应高浓度、大气量废气	1.不宜用于处理易燃、易爆或腐蚀性气体 2.不适合处理高温气体
离子氧化法	低温等离子体技术	1.运行费用低,净化效率高 2.设备占地小 3.使用范围广,无需再生处理原料 4.抗氧化性强,对酸、碱气体、潮湿环境有良好的防腐性能	1.对易燃易爆废气处理存在危险性 2.对设备部件精度、严密性要求很高 3.一次性投入较高 4.定期维护保养滤料
	生物法	1.没有二次污染 2.设备耗能小 3.适用于低浓度、小气量废气	1.实际运行操作要求高 2.机器设备容积大 3.维护保养成本高,定期填补生物菌种

从对比来看,不同的技术有着不同的优势,在实际的运用过程中,为更高效地开展 VOCs 治理,要针对不同处理技术的优缺点,结合企业实际和工艺工况,采用不同技术联合治理的方式,充分发挥各项技术的优势,以保障企业 VOCs 的治理效果。

2.2.2 济南市重点 VOCs 企业废气治理技术现状

通过调查发现济南市重点 VOCs 企业的废气治理技术主要有活性炭吸附法、UV 光氧催化、吸收法、燃烧技术、等离子净化、冷凝法和电捕焦油器(碳素行业使用)等。从各技术使用占比上看(图 2),活性炭吸附和 UV 光氧催化等成本较低、工艺简单的处理技术在各企业的使用占比较高,特别是活性炭吸附法被 61.6%的企业采用,其次为光氧催化占比为 53.4%。为达到 VOCs 减排效果,部分企业结合实际,采用了多技术联合的处理模式,调查中的约 66.4%的企业采用 2 种及以上的治理技术,这其中活性炭+UV 光氧技术的组合模式占企业总数为 34.2%,吸附脱附(活性炭等吸附技术)+燃烧技术的组合模式的占比为 18.5%。从主要行业类别上看(图 3),橡胶和塑料制品业、印刷和记录媒介复制业采用活性炭+UV 光氧技术的比例较高;汽车制造业采用吸附脱附+燃烧技术的比例较高;石油、煤炭及其他燃料加工业中,因济南有较多的碳素行业企业,故此类行业采用电捕焦油器技术的占比较高;化学原料和化学制品制造业、通用设备制造业、医药制造业采用各类治理技术较为均衡。

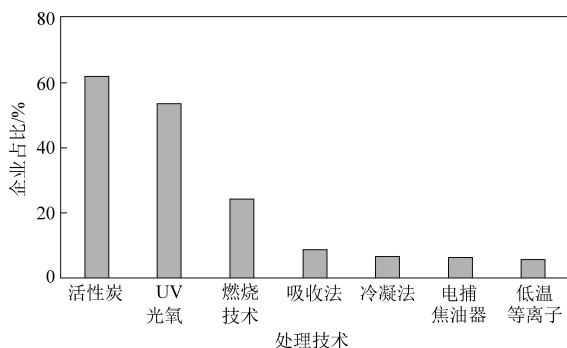


图 2 VOCs 处理技术在企业中占比

Fig.2 Proportion of VOCs treatment technologies in enterprises

进一步分析不同技术条件下 VOCs 排放浓度(图 4),在单一采用活性炭吸附技术的企业 NMHC 排放浓度最低,采用活性炭+燃烧技术和活性炭+UV 光氧技术组合模式的企业排放浓度次之,单独采用 UV 光氧技术的企业排放浓度最高。

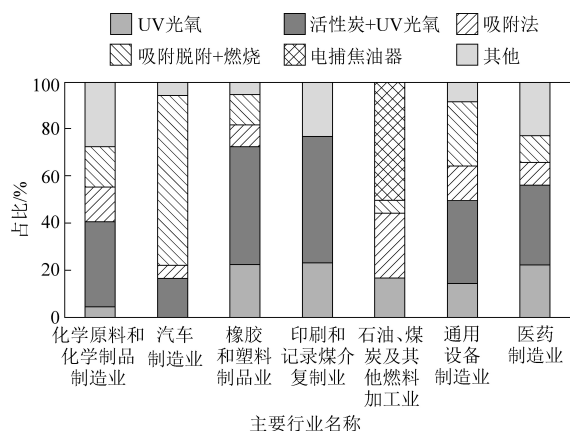


图 3 主要行业 VOCs 处理技术占比

Fig.3 Proportion of VOCs treatment technologies in major industries

分析认为,首先,监测采用的是瞬时数据,不能完全反应稳定工况下企业的排放水平;其次,统计调查的企业数量较少,行业类型较多,在不同技术的适用性上存在差异;最后,在调查中发现,通常企业规模较小、排放类型单一、浓度较低的企业常采用技术较为简单的活性炭吸附技术,而规模较大、工艺复杂的企业常会采用多种技术组合的模式处理 VOCs 废气,这导致统计上采用活性炭吸附的企业 VOCs 排放浓度最低。

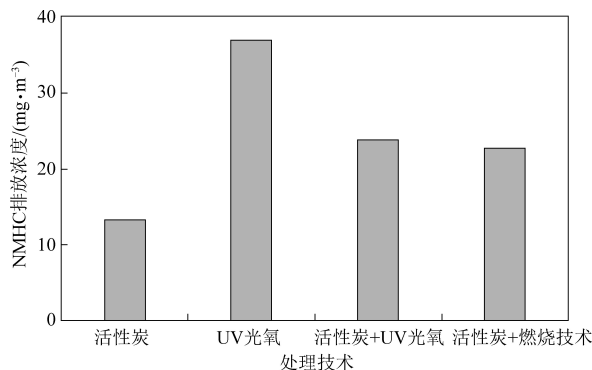


图 4 不同处理技术下 NMHC 排放浓度

Fig.4 NMHC emission concentration using different treatment techniques

3 结 论

(1)济南市重点 VOCs 排放企业有组织废气 NMHC 排放浓度范围为未检出至 12 800 mg/m³,超标率为 11.9%。

(2)济南重点企业 VOCs 排放平均排放浓度最大的行业为石油、煤炭及其他燃料加工业,达到了 868.25 mg/m³;其次是专用设备制造业和化学原料和化学制品制造业,排放浓度分别达到 110.78 mg/m³和 106.32 mg/m³。工艺方面上,炼焦工艺

排放最大,其次为有机化工原料生产。

(3)济南市重点企业各种 VOCs 废气治理技术中,活性炭吸附、UV 光氧催化等成本较低、工艺简单的处理技术在各企业的使用占比较高。66.4%的企业采用 2 种及以上治理技术的组合治理模式,其中,采用活性炭+UV 光氧组合模式和吸附脱附+燃烧组合模式的企业数占比达到 52.7%。

(4)济南市重点企业采用活性炭吸附技术处理后的废气中 NMHC 浓度较低,主要因为规模较小、排放类型单一、浓度较低的企业常采用技术较为简单的活性炭吸附技术。

(5)VOCs 废气处理技术的优缺点及适用性各不相同,应当根据不同 VOCs 物理和化学性质的实际情况选择不同的回收、处理方法或者选择多种方法相结合的方式来处理。

参考文献

[1] KOUNTOURIOTIS A, ALEIFERIS P G, CHARALAMBIDES A G. Numerical investigation of VOC levels in the area of petrol stations [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 1205-1224.

[2] 罗玮,王伯光,刘舒乐,等. 广州大气挥发性有机物的臭氧生成潜势及来源研究 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34 (5): 80-86.

[3] 宁森,孙亚梅. “十三五”挥发性有机物污染防治的思路与途径 [J]. *世界环境*, 2016 (6): 27-29.

[4] 陈文严. 工业 VOC 的危害分析以及治理技术研究 [J]. *化工设计通讯*, 2018, 44 (4): 188.

[5] LIU W T, HSIEH H C, CHEN S P, et al. Diagnosis of air quality through observation and modeling of volatile organic compounds (VOCs) as pollution tracers [J]. *Atmospheric*

Environment, 2012, 55 (3): 56-63.

[6] 李璇,王雪松,刘中,等. 宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35 (7): 2497-2502.

[7] 杨员,张新民,徐立荣,等. 中国大气挥发性有机物控制问题及其对策研究 [J]. *环境与可持续发展*, 2015, 40 (1): 14-18.

[8] DWIVEDI P, GAUR V, SHARMA A, et al. Comparative study of removal of volatile condensation and adsorption by activated carbon fiber [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 39 (1): 23-37.

[9] 郭玉芳,叶代启. 废气治理的低温等离子体-催化协同净化技术 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4 (7): 41-46.

[10] 赵琳,张英锋,李荣焕. VOC 的危害及回收与处理技术 [J]. *化学教育*, 2015 (16): 1-6.

[11] 李昌龙,尚静,王静怡,等. 徐州市区 O₃ 浓度与前体物的变化特征分析 [J]. *环境科技*, 2017, 30 (2): 31-35.

[12] JECHA D, BRUMMER V, LESTINSKY, et al. Effective abatement of VOC and CO from acrylic acid and related production waste gas by catalytic oxidation [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, 16 (7): 1329-1388.

[13] 赵扬,何璐红,刘斌杰. 吸收法处理 VOCs 工业废气的研究进展 [J]. *山东化工*, 2014, 43 (5): 78-79.

[14] ISAAC R. Adsorption with active carbon [J]. *Chemeng Progress*, 1993, 89 (7): 37-41.

[15] HUANG Z H, KANG F Y, YANG J B. Adsorption of volatile organic compounds on activated carbon fiber prepared by carbon dioxide [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2002, 388 (1): 23-28.

[16] 孙先武,汤峥玉. 化工企业 VOCs 治理现状及发展前景 [J]. *安徽化工*, 2021, 47 (3): 4-10.